

**POLYETHYLENE NAPHTHALATE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP6056975  
Publication date: 1994-03-01  
Inventor(s): AOYAMA MASATOSHI; others: 02  
Applicant(s): TORAY IND INC  
Requested Patent: ☐ JP6056975  
Application Number: JP19920211684 19920807  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/189; C08G63/78  
EC Classification:  
Equivalents: JP3278914B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain at good productivity the polyethylene naphthalate composition which can give moldings reduced in the formation of streaky defects on a film surface or reduced in the formation of yarn breaks and having good durability by continuously polycondensing bis(hydroxyethyl) naphthalate. **CONSTITUTION:** Bis(hydroxyethyl) naphthalate is continuously polycondensed to obtain the polyethylene naphthalate composition which is a polyester mainly consisting of repeating ethylene naphthalate units, has a terminal carboxyl content of 40 eq./10<sup>6</sup>g or below and diethylene glycol content of 1.3wt.% or below. When the terminal carboxyl concentration is above 40eq./10<sup>6</sup>g, the effect of reducing the formation of streaky defects during film formation and the formation of yarn breaks during spinning is not sufficient. When the ethylene glycol content is above 1.3wt.%, the effect of reducing the formation of streaky defects during film formation and the formation of yarn breaks during spinning is not sufficient.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56975

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/189	NMZ	7107-4 J		
63/78	NMF	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-211684

(22)出願日 平成4年(1992)8月7日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

(72)発明者 岡阪 秀真

静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

(72)発明者 大島 桂典

静岡県三島市4845番地(町名, 丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

(54)【発明の名称】 ポリエチレンナフタレート組成物およびその製造法

(57)【要約】

【構成】 エチレンナフタレートを主たる繰り返し単位としたポリエチレンナフタレートであって、カルボキシ基末端濃度が40当量/10<sup>6</sup>g以下で、かつジエチレングリコールの含量が1.3重量%以下であるポリエステル組成物、およびビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを連続的に重縮合する該ポリエチレンナフタレート組成物の製造法。

【効果】 フィルムの製膜や繊維の紡糸の際に口金部へのポリマの劣化物の付着がないなど、生産性が良好であり、かつ耐加水分解性などの耐久性に優れたポリエチレンナフタレートのフィルムや繊維が得られるため、磁気記録媒体等のフィルム用途やタイヤコード等の繊維用途に好ましく用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンナフタレートの主たる繰返し単位としたポリエステルであって、カルボキシル基末端濃度が40当量/10<sup>6</sup> g以下で、かつジエチレングリコールの含量が1.3重量%以下であるポリエチレンナフタレート組成物。

【請求項2】 ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを連続的に重縮合する請求項1記載のポリエチレンナフタレート組成物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエチレンナフタレート組成物ならびにその製造法に関する。

【0002】さらに詳しくは、フィルムの製膜や繊維の紡糸において、生産性が良好でかつ耐加水分解性などの耐久性の優れたポリエチレンナフタレート組成物およびその製造法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】ポリエチレンナフタレートは、産業上広く使用されているポリエステルの中でも機械的特質、耐熱性、耐薬品性などに優れた性質を有しており、フィルム用途では、例えば磁気記録媒体、コンデンサー、電池、製版などの材料、繊維用途では、タイアコードなどの産業用資材として好適である。

【0004】しかしながら、ポリエチレンナフタレートは、例えばポリエチレンテレフタレートと比較し、製膜時においては熔融ポリマをダイスリットを通して薄膜化する際、口金部にポリマの劣化物が付着することに起因する筋状の白濁部分(筋状欠点)がフィルムに発生しやすく、その結果商品価値を著しく低下させる現象が生じるため、生産性が低いという問題点がある。

【0005】また紡糸時においても、同様に口金部分にポリマの劣化物が付着し、これに起因する糸切れが発生しやすく、生産性を低下させる原因になっている。

【0006】これらのポリマの劣化物が口金部に付着することによる生産性低下を抑制する方法として、口金部分に油状物を塗り、ポリマ劣化物の離脱を容易にすること、口金部の形状を最適化すること、口金を定期的に清掃することなどが行なわれているが、未だ生産性を十分に向上させるに至っていない。

【0007】また、生産性を低下させる原因になっている口金部に付着するポリマの劣化物の発生を抑制するため、例えば特開昭62-143938号公報などに示されるように、回分式重縮合法でポリマを製造時に熱安定剤として添加するリン化合物の量や種類の最適化を図る検討が行なわれてきたが未だ十分な効果を奏するに至っていない。すなわち、ポリエチレンナフタレートは、例えばポリエチレンテレフタレートなどと比較し、産業上有用な重合度のポリマとなるまで重縮合反応を進行すると熔融粘度が高くなるため、回分式の重縮合缶からポリ

マを排出する際に長時間を必要とする結果、排出初期に比べ末期ではカルボキシル基末端濃度は大幅に増加し、品質が変動する。さらに、高粘度のために缶内に付着残留するポリマが多くなるため熱劣化が進行し、製膜時や紡糸時に口金部に付着する劣化ポリマを増加させるという問題点がある。また回分式重縮合法では前述のごとく、1回の重縮合反応によって得られたポリマで重縮合缶からの排出初期と末期におけるポリマ特性が異なるという問題点に加えて、さらに回を重ねて重縮合反応を行なった場合、缶内に付着残留した熱劣化ポリマの影響のために回分毎に得られたポリマの特性の間にも大きなバラツキが生じ、ポリマのカルボキシル基末端濃度やジエチレングリコール含量を大きく変動させる結果、製膜時や紡糸時の生産安定性を低下させるという問題がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前述のようなポリエチレンナフタレートの製膜時および紡糸時における問題点を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレンナフタレートのカルボキシル基末端濃度、ジエチレングリコールの含量を限定された範囲になるよう調節することによって、口金部分に付着するポリマの劣化物の発生を抑制することができることを見い出すとともに、このポリマから得たフィルムや繊維などの成形品は耐加水分解性などの耐久性が極めて優れていることを見い出した。

【0009】また、上記のカルボキシル基末端濃度ならびにジエチレングリコール含量が限定されたポリエチレンナフタレートは、ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを連続的に重縮合し、重縮合系から排出することにより得られることを見出し、本発明に到達した。

【0010】本発明の目的は、製膜時や紡糸時に口金部へポリマ劣化物が付着することに起因するフィルム表面の筋状欠点発生や糸切れ発生が少なく、耐加水分解性などの耐久性の良好なポリエチレンナフタレートを主たる繰返し単位としたフィルムや繊維などの成形品を生産性よく得るところにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、以下の構成によって達成される。

(1) エチレンナフタレートを主たる繰返し単位としたポリエステルであって、カルボキシル基末端濃度が40当量/10<sup>6</sup> g以下で、かつジエチレングリコールの含量が1.3重量%以下であるポリエステル組成物。

【0012】(2) ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを連続的に重縮合する請求項1記載の組成物の製造法。

【0013】本発明において、ポリエチレンナフタレートのカルボキシル基末端濃度は40当量/10<sup>6</sup> g以下であることが必要であり、好ましくは35当量/10<sup>6</sup> g以下、さらに好ましくは30当量/10<sup>6</sup> g以下であ

る。40当量/10<sup>6</sup> gを越えると、前述の製膜時の筋状欠点や紡糸時の糸切れを抑制する十分な効果が得られない。

【0014】また本発明において、ポリエチレナフタレート中に含まれるジエチレングリコールの量は1.3%以下であることが必要であり、好ましくは1.1%以下、さらに好ましくは1.0%以下である。ジエチレングリコールの量が1.3%を越えると、製膜時の筋状欠点や紡糸時の糸切れを抑制する十分な効果が得られない。

【0015】本発明のカルボキシル基末端濃度ならびにジエチレングリコール含量の限定されたポリエチレナフタレートは、ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを連続的に重縮合する方法によって効率よく製造することができる。

【0016】本発明において、ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートは、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを直接エステル化する方法または、ジメチルナフタレートとエチレングリコールを用いエステル交換によって得る方法のいずれの方法により得られたものであってもよく、上記のエステル化反応またはエステル交換反応を所望によって1槽または複数の槽に分け、連続的に反応を行なうことによって得ることができる。

【0017】本発明において、ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートというのは、エステル化反応またはエステル交換反応によって得られたビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートならびにこの化合物の10重量体以下の低重合体の混合物をいう。

【0018】また、エステル化反応またはエステル交換反応は、触媒としてマグネシウム、リチウム、亜鉛、カルシウム、マンガンなどの金属化合物を用いることによって、反応時間を短縮することができる。この場合、最終的に得られたポリエチレナフタレート中に触媒残渣による不溶物を少なくすることができる点から、マグネシウム、亜鉛化合物を用いるのが好ましく、特に好ましいのはマグネシウム化合物である。

【0019】上記で得られたビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを攪拌ならびに反応物の移動の機能を備えた反応槽で230℃から310℃まで加熱し、減圧下で重縮合反応を行なう。この際、所望に応じて重縮合工程を1槽または複数槽に分割して連続的に行なうことができる。重縮合反応の触媒としては、アンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属化合物を用いることができるが、好ましくはアンチモン、ゲルマニウム化合物で、特に好ましくはゲルマニウム化合物である。

【0020】本発明において用いるジカルボン酸は、2,6-ナフタレンジカルボン酸を主たる対象とするが、その一部(通常、全酸成分の15モル%以下)を、例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ダイマー酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、イ

ソフタル酸、テレフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、グリコール酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸などの二官能性酸の1種または2種以上でおきかえることができる。

【0021】また、本発明において用いるグリコールはエチレングリコールを主たる対象とするが、その一部(通常、全グリコール成分の30モル%以下)を、例えばH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH(ここでnは3~10の整数を示す)で示されるポリエチレングリコール、イソブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、2,2-ビス-4-ヒドロキシフェニルプロパン、ヒドロキノン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンなどのジオキシ化合物の1種または2種以上でおきかえることができる。

【0022】また本発明において、ポリエチレナフタレート組成物に所望に応じて無機粒子、架橋性高分子粒子を添加し、製膜や紡糸時の走行性やハンドリング性を改善することができる。無機粒子としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、フッ化リチウム、シュウ酸カルシウム、Ca、Ba、Zn、Mnなどのテレフタル酸塩などを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を添加することができる。また、架橋性高分子粒子としては、例えばジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステルなどのビニルモノマの単独重合体または共重合体を挙げることができる。

【0023】このように得られた本発明の組成物は、前述のように磁気記録媒体、コンデンサー、電絶、製版などのフィルム用途、タイアコード、スクリーンなどの繊維用途に好適に使用できる。上記各種用途の中でも、金属酸化物あるいは金属の磁性体を用いたいずれの磁気記録媒体に使用するフィルム用途に特に好適であるが、さらに好適な用途は、磁気記録媒体の中で、支持体に高度の平滑性、無欠点性を要求される金属蒸着タイプの磁気記録媒体、デジタル記録方式の磁気記録媒体用のフィルム用途に有用である。

【0024】

【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下実施例および比較例を挙げて説明するが、これら実施例は、本発明を限定するものではない。なお、本発明における種々の物性、特性の測定方法、定義は下記のとおり

りである。また、本発明の実施例および比較例に示す触媒、リン化合物の添加量は、ジカルボン酸成分100重量部に対する重量部数である。

#### 1. 固有粘度

o-クロロフェノールを溶媒とし、25℃で測定した。

#### 2. カルボキシル基濃度

Pohlらによる Analytical Chemistry 第26巻1614頁記載の方法で測定した。

#### 3. ジエチレングリコール含量の測定

ポリマチップ0.5gをモノエタノールアミン中でアミン分解し、遊離したジエチレングリコールをガスクロマトグラフィーで測定した。なお、数値はポリマ中のジエチレングリコールの重量%である。

#### 4. 耐加水分解性の測定

厚さ10μmのフィルムをオートクレーブ中で120℃で130時間熱水処理したときの下式で定義される伸度保持率を測定した。

伸度保持率 = (熱水処理後のフィルム伸度) / (熱水処理前のフィルム伸度) × 100 (%)

#### 【0025】実施例1～3

実施例1～3のポリエチレンナフタレートに次に示す連続式重縮合方法で得た。

【0026】(連続重縮合方法によるポリマの製造) 精留塔を備えた縦型の多段の流下式反応槽で上部から下部に温度190℃から230℃に加熱できる第1エステル交換反応槽へ、溶融した2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100部、予熱したエチレングリコール51部、酢酸マグネシウム0.05部を連続的に供給し、エステル交換反応率95%の反応物を連続的に抜き出した。この反応物を精留塔、攪拌機を備えた第2エステル交換反応槽に連続的に移行し、230℃で加熱してエステル交換反応率が99.9%以上のビス(ヒドロキシエ

チル)ナフタレートを得た。上記ビス(ヒドロキシエチル)ナフタレートを次工程へ移行させる過程で、表1で示す重縮合触媒とリン酸トリメチル0.03部をラインミキサーを用いて供給した。

【0027】さらに、上記反応物を攪拌機、減圧系および副生物の流出装置を備えた予備重縮合槽へ移行させ、表1に示す各種の重縮合触媒を加え、265℃、40 Torrで1時間の滞留時間反応させた。次いで、横型の攪拌翼、減圧系および副生物の流出装置およびスクリー方式の反応物の系外への流出装置を備えた横型反応槽へ上記反応物を連続的に移行させ、流入口から流出装置の方向へ270℃から290℃の温度勾配をつけた状態で反応を行ない、流出装置から連続的に固有粘度0.63のポリエチレンナフタレートを得た。

【0028】上記で得られたポリマのカルボキシル基末端濃度ならびにジエチレングリコール(DEG)含量の測定を行なった。さらに、上記で得た各ポリマを用い、下記の方法で2軸延伸フィルムの製膜を行ない、製膜開始から2軸延伸フィルムに目視可能な筋状欠点が発生するまでの時間の測定を行なった。なお、製膜開始から筋状欠点が発生するまでの時間が2時間以上のものを良好と判断した。

【0029】(製膜方法) T型ダイを備え、300℃に加熱した押出機から溶融ポリマを押し出し、35℃のドラム状で冷却固化させ、無定形シートを得た。無定形シートを130℃に加熱し、縦方向へ5倍、続いて横方向へ4倍延伸した後、210℃で熱処理を行ない、厚さ10μmの2軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを得た。

#### 【0030】

#### 【表1】

表 1

実験例	重縮合触媒	重縮合触媒 添加量 (部)	ポリマー末端 基濃度 ( $\text{mg}/10^4\text{g}$ )	ポリマーの 加水分解率 (%)	筋状欠点が発生 するまでの時間 (hr)	熱水処理後の 伸度保持率 (%)	総合判定
実施例 1	三酸化アンチモン	0.02	30	0.8	3.5	85	○
実施例 2	二酸化ゲルマニウム	0.02	25	1.1	4.2	87	◎
実施例 3	テトラエチルチタネート	0.03	40	1.0	2.8	80	○
比較例 1	三酸化アンチモン	0.02	45	1.1	1.8	74	△
比較例 2	二酸化ゲルマニウム	0.02	38	1.5	1.5	80	×
比較例 3	テトラエチルチタネート	0.03	51	1.2	0.9	66	×

比較例 1～3

比較例 1～3 のポリエチレンナフタレートに次に示す回分式重縮合方法で得た。

【0031】 (回分式重縮合方法によるポリマーの製法)  
精留塔、攪拌機を備えたオートクレーブに、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 100 部、エチレングリコール 51 部を仕込み、さらに 0.05 部の酢酸マグネシウムを加え、200℃から 235℃へ昇温加熱し、生成するメタノールを排出しながら 3.5 時間反応して、エステル交換反応率が 99.9% のビス (ヒドロキシエ

チル) ナフタレートを得た。得られた反応生成物に比較例 1～3 に示す重縮合触媒を加え、さらにリン酸トリメチルエステル 0.03 部を加えて、235℃から 290℃まで昇温しながら徐々に減圧し、1 Torr 以下で 290℃、2 時間維持して重縮合反応を完結させた。その後、缶内のポリマーをガット状で排出したものを冷却、切断してチップ状ポリマーを得た。

【0032】 上記で得られた各ポリマーを実施例 1～3 と同様に乾燥後製膜し、2 軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを得た。実施例 1～3、比較例 1～3 で得た

フィルムの特長ならびに製膜開始から筋状欠点の発生する時間の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】 本発明は、特定のカルボキシル基末端濃度とジエチレングリコール含量を有する、エチレンナフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステル組成

物およびその製造法であり、フィルムの製膜や繊維の紡糸の際に口金部へのポリマの劣化物の付着がないなど、生産性が良好であり、かつ耐加水分解性などの耐久性に優れたポリエチレンナフタレートのフィルムや繊維が得られるため、磁気記録媒体等のフィルム用途やタイヤコード等の繊維用途に好適である。